

MICROPOROUS FILM

Patent number: JP2001181435
Publication date: 2001-07-03
Inventor: YAMAMOTO KAZUNARI; NOMI TOSHISUKE;
YAMAGUCHI MUTSUOKO; EMORI HIDEYUKI; UETANI
YOSHIHIRO
Applicant: NITTO DENKO CORP
Classification:
- **international:** H01M2/16; H01M2/16; (IPC1-7): C08J9/26; H01M2/16;
H01M10/40; C08L65/00
- **european:** H01M2/16C; H01M2/16C3
Application number: JP19990369293 19991227
Priority number(s): JP19990369293 19991227

Also published as:

 EP1113510 (A1)
 US6562519 (B2)
 US2001005563 (A1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2001181435**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a microporous film excellent in permeability and a mechanical strength and having film-tearing resistance at a high temperature and to provide a separator for a nonaqueous electrolyte battery obtained by using the microporous film and the nonaqueous electrolyte battery composed by using the separator. **SOLUTION:** This microporous film has 20-90% gel fraction after immersing in boiled xylene for 3 h. The separator for the nonaqueous electrolyte battery is composed of the microporous film. The nonaqueous electrolyte battery is provided by using the separator.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-181435

(P2001-181435A)

(43)公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl.⁷
 C 08 J 9/26
 H 01 M 2/16
 10/40
 // C 08 L 65:00

識別記号
 CEZ

F I
 C 08 J 9/26
 H 01 M 2/16
 10/40
 C 08 L 65:00

デマコード (参考)
 4 F 074
 P 5 H 021
 Z 5 H 029

(21)出願番号 特願平11-369293

(22)出願日 平成11年12月27日 (1999.12.27)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 山本 一成

大阪府茨木市下穂積1-1-2 日東電工
株式会社内

(72)発明者 能見 俊祐

大阪府茨木市下穂積1-1-2 日東電工
株式会社内

(74)代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微多孔フィルム

(57)【要約】

【課題】透過性能及び機械的強度に優れると共に高温での耐破膜性を有する微多孔フィルム、該微多孔フィルムを用いてなる非水電解液電池用セパレータ、該セパレータを用いてなる非水電解液電池を提供すること。

【解決手段】沸騰キシレン中で3時間浸漬した後のゲル分率が20~90%である微多孔フィルム、該微多孔フィルムからなる非水電解液電池用セパレータ、及び該セパレータを用いてなる非水電解液電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 沸騰キシレン中で3時間浸漬した後のゲル分率が20～90%である微多孔フィルム。

【請求項2】 150°Cにおける弾性率が 1×10^6 ～ 1×10^8 Paである請求項1記載の微多孔フィルム。

【請求項3】 請求項1又は2記載の微多孔フィルムからなる非水電解液電池用セパレータ。

【請求項4】 請求項3記載のセパレータを用いてなる非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微多孔フィルムに関する。さらに詳しくは、耐熱性に優れた微多孔フィルム、該微多孔フィルムからなる非水電解液電池用セパレータ、及び該セパレータを用いてなる非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムなどの軽金属を電極とする非水電解液電池は、エネルギー密度が高く自己放電も少ないため、電子機器の高性能化、小型化などを背景として利用範囲を大きく広げてきている。このような非水電解液電池の電極としては帶状の正極、負極、及びセパレータを積層し捲回して構成することにより、広い有効電極面積を確保した渦巻状捲回体が用いられている。セパレータは、基本的には両極の短絡を防止するとともに、その微多孔構造によりイオンを透過させて電池反応を可能とするものであるが、誤接続などにより異常電流が発生した場合に電池内部温度の上昇に伴い樹脂が熱変形して微多孔を塞ぎ電池反応を停止させる、いわゆるシャットダウン機能（SD機能）を有するものが安全性向上の観点から採用されている。

【0003】このようなSD機能を有するセパレータとしては、例えば、ポリエチレン製微多孔膜やポリエチレンとポリプロピレンとの多層構造の微多孔膜などが知られている。

【0004】しかしながら、昨今のリチウムイオン二次電池などの進歩により、上記シャットダウン機能のみならず、耐熱的な要素、すなわち、シャットダウン後にさらに温度が上昇した時に、セパレータ自身が溶融破膜（メルトダウン）、又は可塑化され破断する状態が起こり得ることを考慮するとより高い温度で対応できることが望まれている。特に、高容量化された電池や電池内部抵抗の低減がすすむと、発熱が大きくなる要素が増すため、ますます重要である。

【0005】上記問題に鑑みて、例えば、特開昭63-308866号公報では、低融点ポリエチレンと高融点ポリプロピレンからなる単膜を積層化することにより、高強度かつ優れた高温特性を有する微孔性多孔膜を得る方法が開示されているが、積層のためセパレータの内部抵抗が高くなり、高出力用途など高性能電池に対するセ

パレータとしては不向きである。また、特開平10-298325号公報では、低分子量ポリエチレンとポリプロピレンを含有した高分子量ポリエチレン組成物からなる微多孔膜を得る方法が開示されているが、急激に温度が上昇する場合にはポリプロピレンを越える耐熱性が要求される場合が想定され、また、セパレータ自身の耐熱性が優れていても機械的強度が低ければ、熱による急激な内部電解液のガス化によって強い圧力を受けるために破膜する可能性があり、危険性が残る。たとえば、よく用いられる低沸点の電解液としてジメトキシエタン（沸点83°C）、炭酸ジメチル（沸点90°C）、炭酸メチルエチル（沸点107°C）、炭酸ジエチル（沸点126°C）などがあり、安全性試験で評価される150°Cの温度ではガス圧力がセパレータに加わる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記課題に鑑み、透過性能及び機械的強度に優れると共に高温での耐破膜性を有する微多孔フィルム、該微多孔フィルムを用いてなる非水電解液電池用セパレータ、該セパレータを用いてなる非水電解液電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するべく、鋭意検討した結果、沸騰キシレン中で3時間浸漬した後のゲル分率が20～90%である微多孔膜が耐熱性があり、機械的強度にも優れるため非水電解液電池用セパレータとして好適であることを見いだし、本発明に至った。

【0008】即ち、本発明の要旨は、〔1〕沸騰キシレン中で3時間浸漬した後のゲル分率が20～90%である微多孔フィルム、〔2〕前記〔1〕記載の微多孔フィルムからなる非水電解液電池用セパレータ、及び〔3〕前記〔2〕記載のセパレータを用いてなる非水電解液電池、に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の微多孔フィルムは、沸騰キシレン中で3時間浸漬した後のゲル分率が20～90%のものであり、かかる範囲のゲル分率を有していることで、架橋構造による耐熱性と優れた機械的強度が高温・高圧下でも維持される耐破膜性が得られるという効果が発現される。該ゲル分率は、25～85%が好ましく、30～85%がより好ましく、35～80%が特に好ましい。該ゲル分率の下限は、十分な耐熱性を有するセパレータを得る観点から、20%以上であり、また、その上限は、十分にSDを行う観点から、90%以下である。ここで、ゲル分率とは、後述の実施例に記載の測定方法で得られた値をいう。

【0010】本発明の微多孔フィルムとしては、架橋構造を有する樹脂からなるものが好ましく、樹脂成分として2種以上のポリマーが配合されてなるものが、優れた

透過性能、高い機械的強度及び高温での優れた耐破膜性等の物性を効率よく、安定して得られる点で望ましい。微多孔フィルムに用いられるポリマーとしては、微多孔フィルムに架橋構造をもたらす架橋可能な成分及び他の樹脂成分等が挙げられる。該微多孔フィルムに架橋構造をもたらす架橋可能な成分としては、不飽和化合物が望ましい。なかでも、不飽和縮合脂環化合物又はその誘導体の開環重合体は、主鎖にそのモノマー単位に由来する脂肪族環と二重結合とを有しており、架橋構造の効率的な形成と得られる微多孔フィルムの耐熱性の向上が期待できるので好ましい。また、該開環重合体は、その二重結合の一部を水素添加してもよい。

【0011】前記不飽和縮合脂環化合物は、次の3つの系列に大別される。第一の系列としては、狭義の縮合脂環化合物として分類されるもののうちで、開環重合後、主鎖に組み込まれる二重結合を環の1つに有する不飽和化合物が挙げられる。また、それらの不飽和化合物の水素原子の幾つかが他の置換基に置き換わった誘導体も含めて、不飽和縮合脂環化合物として使用できる。この具体例として、ビシクロ[3.2.0]ヘプト-6-エン、ビシクロ[4.2.0]オクト-7-エン及びそれらの誘導体等が挙げられる。

【0012】第二の系列としては、有橋環化合物として分類されるもののうちで、開環重合後、主鎖に組み込まれる二重結合を環の1つに有する不飽和化合物が挙げられる。また、それらの不飽和化合物の水素原子の幾つかが他の置換基に置き換わった誘導体も含めて、不飽和縮合脂環化合物として使用できる。この具体例として、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン(本明細書においてはノルボルネンともいう)、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシメチルエステル等のノルボルネン誘導体、ビシクロ[2.2.2]オクト-2-エン及びその誘導体等が挙げられる。

【0013】第三の系列としては、有橋環でかつ縮合脂環を有し、開環重合後、主鎖に脂肪族環及び二重結合とを有する化合物が挙げられる。この具体例としては、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3,8-ジエン(ジシクロペンタジエン)、テトラシクロドデセン及びその誘導体が挙げられる。

【0014】これらの不飽和縮合脂環化合物の中では、原料供給等の観点から、ノルボルネン及びノルボルネン誘導体が好ましい。また、これらの不飽和縮合脂環化合物は、単独で又は2種以上を混合して又は順次開環重合することができる。

【0015】前記不飽和縮合脂環化合物の開環重合体として、好ましくはポリノルボルネンなどが用いられ、中でも平均分子量の高いポリノルボルネンゴムが、分散性の点から、より好ましく用いられる。

【0016】これらの微多孔フィルムに架橋構造をもたらす架橋可能な成分の樹脂成分中における配合量は、1

～50重量%が好ましく、1～35重量%がさらに好ましい。該配合量の下限は、十分な耐熱性を有するセパレータを得る観点から、1重量%以上であり、また、その上限は、非水電解液電池用セパレータとしての特性を維持する観点から、50重量%以下である。

【0017】また、前記のその他の樹脂成分として、ポリオレフィン類や熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。このようなポリオレフィン類としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、エチレン-アクリルモノマー共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの変性ポリオレフィン樹脂が挙げられる。熱可塑性エラストマーとしては、ポリスチレン系やポリオレフィン系、ポリジエン系、塩化ビニル系、ポリエステル系などの熱可塑性エラストマーが挙げられる。これらの中では、ポリオレフィン樹脂が好ましく、分子量50万以上の超高分子量ポリオレフィンが特に好ましい。これらの樹脂成分は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらの樹脂成分の微多孔フィルム中における配合量は、50～99重量%が好ましく、65～99重量%がさらに好ましい。該配合量の下限は、均一な微多孔と機械的強度の維持の観点から、50重量%以上であり、また、その上限は、耐熱性を付与する架橋構造を発現させる観点から、99重量%以下である。

【0018】次に、本発明における微多孔フィルムの製造方法について説明する。本発明による微多孔フィルムの製造には、乾式成膜法、湿式成膜法など公知の方法を利用することができる。例えば、前記2種以上のポリマーからなる樹脂組成物を溶媒と混合し、混練・加熱溶融しながらシート状に成形した後、圧延し、一軸方向以上に延伸し、溶媒を抽出除去することにより製造することができる。

【0019】該溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、デカリン、流動パラフィンなどの脂肪族又は環式の炭化水素、沸点がこれらに対応する鉱油留分などが挙げられ、流動パラフィンなどの脂環式炭化水素を多く含む不揮発性溶媒が好ましい。また、溶媒の使用量としては、樹脂組成物と溶媒の混合物の60～95重量%であることが好ましい。樹脂組成物と溶媒の混合物を混練りし、シート状に成形する工程は、公知の方法により行うことができ、バンバリーミキサー、ニーダーなどを用いてバッチ式で混練りし、次いで、冷却された金属板に挟み込み急冷して急冷結晶化によりシート状成形物にてもよく、Tダイなどを取り付けた押出機などを用いてシート状成形物を得てもよい。なお、混練りは、適当な温度条件下であればよく、特に限定されないが、好ましくは100～200°Cである。

【0020】このようにして得られるシート状成形物の厚みとしては、特に限定されないが、3～20mmが好ましく、ヒートプレスなどの圧延処理により0.5～2mmの厚みにしてもよい。また、圧延処理の温度は、1

00~140°Cが好ましい。

【0021】前記シート状成形物の延伸処理の方法としては、特に限定されるものではなく、通常のテンターフ法、ロール法、インフレーション法又はこれらの方法の組合せであってもよく、また、一軸延伸、二軸延伸などのいずれの方法をも適用することができる。また、二軸延伸の場合は、縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれでもよい。延伸処理の温度は、100~140°Cであることが好ましい。

【0022】脱溶媒処理は、シート状成形物から溶媒を除去して微多孔構造を形成させる工程であり、例えば、シート状成形物を溶剤で洗浄して残留する溶媒を除去することにより行うことができる。溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性溶剤が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。かかる溶剤を用いた洗浄方法は、特に限定されず、例えば、シート状成形物を溶剤中に浸漬して溶媒を抽出する方法、溶剤をシート状成形物にシャワーする方法などが挙げられる。

【0023】これらの公知の方法によって前記樹脂組成物を成膜して微多孔フィルムを得た後、好ましくは、該微多孔フィルムを構成する樹脂組成物を架橋処理する。架橋処理には熱、紫外線及び電子線からなる群より選ばれる1種以上を用いることができ、この架橋により不飽和化合物の二重結合を全部又は一部消失させる。これらの中では、熱を用いる架橋処理が、微多孔フィルムの構造安定性の点で望ましい。これらの架橋処理をすることによって上記微多孔フィルムの耐熱性（高温での耐破膜性）は大きく向上する。

【0024】前記架橋処理の方法として熱を用いる場合、一回で熱処理する一段式熱処理法でも、最初に低温でまず熱処理し、その後さらに高温での熱処理を行う多段式の熱処理法でもよく、あるいは昇温しながら熱処理する昇温式熱処理法でもよいが、通気度等の微多孔フィルムの元の諸特性を損なうことなく処理することが望ましい。一段式熱処理の場合には、微多孔フィルムの組成にもよるが、40°C~140°Cが好ましい。また、低温から熱処理を開始し、その後、処理温度を上げていくと、微多孔フィルムの硬化とともに耐熱性がしだいに向上していくので、加熱によって通気度等の元の諸特性を損なうことなく高温に暴露することができるようになる。そのため、諸特性を損なわずに、短時間で熱処理を完了するためには、多段式あるいは昇温式熱処理法が好ましい。

【0025】多段式の熱処理法の最初の熱処理温度としては、微多孔フィルムの組成にもよるが、好ましくは40~90°C、2段目の熱処理温度としては、微多孔フィ

ルムの組成にもよるが、好ましくは90~140°Cである。また、必要に応じてさらに高温で、さらに短時間の3段目以降の熱処理を行ってもよい。処理時間は、微多孔フィルムの組成にもよるが、最初の熱処理には3~48時間程度、2段目のより高温での熱処理には0.5~6時間程度が好ましい。昇温式熱処理法の場合には、前記の多段式熱処理法に準じた条件で行えばよい。

【0026】紫外線を用いる場合、例えば、成膜後の微多孔フィルムをそのまま、又は重合開始剤を含むメタノール溶液に含浸させ、溶媒乾燥後に、この微多孔フィルムを水銀ランプにて照射することにより、架橋処理を施すことができる。

【0027】電子線を用いる場合、例えば、成膜後の微多孔フィルムを放射線線量0.1~10Mrad照射することにより行なう。照射時の雰囲気は、熱処理法同様、空気でも構わないし、架橋状態をコントロールする意味で窒素ガス又はアルゴンガスのような不活性ガスの雰囲気でもよい。

【0028】また、前記架橋処理工程に統いて、熱収縮の防止のため一般に微多孔フィルムをヒートセット（熱固定）してもよい。特に、本発明においては、前記のように熱を用いた架橋処理を行うことで、処理条件によっては実質的にヒートセットも可能となるが、ヒートセットとして不充分な場合には、熱収縮をよりよく防止するために、前記架橋処理後に、さらに加熱してヒートセットを行ってもよい。該ヒートセットする際の温度は、例えば、110~140°Cで0.5~2時間程度行なえばよい。上記架橋処理による温度、時間等の調整によって架橋度が変化し、微多孔フィルムのゲル分率を調整することができる。

【0029】以上のようにして得られる本発明の微多孔フィルムの機械的強度としては、150°Cにおける弾性率が 1×10^6 ~ 1×10^8 Paであることが非水電解液電池用セパレータとして用いる点から好ましく、 2×10^6 ~ 9×10^7 Paであることがより好ましい。ここで、150°Cの温度とは、一般にホットボックス試験などで用いられている高温試験の温度である。該弾性率は、電池内部での温度や気化した電解液の圧力に耐えうる観点から、 1×10^6 Pa以上が好ましく、また、温度変化に柔軟に対応して膜の歪みを減少させる観点から、 1×10^8 Pa以下が好ましい。なお、弾性率とは、後述の実施例に記載の測定方法で得られた値をいう。

【0030】微多孔フィルムの厚みとしては、1~60μm、好ましくは5~50μmが望ましい。その通気度としては、100~1000秒/100cc、好ましくは100~900秒/100ccが望ましい。そのSD温度としては、150°C以下、好ましくは145°C以下が望ましい。

【0031】このような本発明による微多孔フィルム

は、高温条件下において膜自身の耐熱性のみならず、内部の電解液の気化による圧力によっても容易に破膜しない非水電解液電池用セパレータ、電解コンデンサ用セパレータ等として安全性を向上させることが期待できる。

【0032】本発明の非水電解液電池としては、前記微多孔フィルムをセパレータとして用いてなるものであればよく、その構造、構成物質、及び製造方法などについては通常の非水電解液電池及びその製造方法に用いられているものであれば特に限定はない。該非水電解液電池は、本発明の微多孔フィルムを用いるので安全性に優れたものである。

【0033】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

【0034】(フィルム厚) 1/10000 シックネスゲージ及び微多孔フィルムの断面の1万倍走査型電子顕微鏡写真により測定した。

【0035】(通気度) JIS P8117に準拠して測定した。

【0036】(シャットダウン温度) 25mmの筒状の試験室を有し、試験室が密閉可能なSUS製のセルを使用し、下部電極は20mm、上部電極は10mmの白金板(厚さ1.0mm)を使用した。24mmに打ち抜いた測定試料を電解液に浸漬して電解液を含浸させ、電極間に挟み、セルにセットした。電極はセルに設けられたばねにて一定の面圧がかかるようにした。電解液はプロピレンカーボネートとジメトキシエタン(沸点83°C)を容量比で1:1の割合で混合した溶媒にホウフッ化リチウムを1.0mol/1の濃度になるように溶解させたものを用いた。

【0037】このセルに熱電対温度計と、抵抗計を接続して温度と抵抗を測定できるようにし、180°C恒温器中へ投入し、温度と抵抗を測定した。100~150°Cの平均昇温速度は10°C/分であった。この測定により、抵抗が100Ω·cm²に達した時の温度をシャットダウン温度とした。

【0038】(ゲル分率) 作製した微多孔フィルムを4cm×4cmの角に切断し、5cm×10cmの金属メッシュで挟み込み、5cm×5cm角のサンプルとした。このサンプルの初期重量を測定し、100mlのm-キシレン(沸点139°C)中に浸漬して昇温し、3時間キシレンを沸騰させ、取り出し後洗浄乾燥させて重量変化からゲル分率R(%)を測定した。

$$R(%) = 100 \times P1 / P0$$

(P0: 初期重量、P1: 沸騰キシレン処理後重量)

【0039】(弹性率) 微多孔フィルムを短冊状に作製したサンプル(長さ40mm、幅10mm、厚み20~30μm)を準備し、セイコー電子工業(株)製SDM

5600粘弾性スペクトロメーターを用いて、昇温速度5°C/min、周波数10Hzの条件で測定を行う。得られた粘弾性グラフから貯蔵弾性率の150°Cでの値を読み取って弾性率とした。

【0040】(熱破膜性) 25mmの筒状の試験室を有し、試験室が密閉可能なSUS製のセルを用いた。下部白金板(厚さ1.0mm)上に内径10mm、外径20mmのリング状フッ素樹脂リング(厚さ0.5mm)と電解液に浸漬した10mmの負極(厚さ0.4mm)を置き、その上に、24mmに打ち抜いた測定試料を電解液に浸漬して電解液を含浸させ、セットした。その上部に同形のリング状フッ素樹脂リングと上部白金板(厚さ1.0mm)を置き、セルにセットした。白金板はセルに設けられたばねにて一定の面圧がかかるようにした。電解液はプロピレンカーボネートとジメトキシエタン(沸点83°C)を容量比で1:1の割合で混合した溶媒にホウフッ化リチウムを1.0mol/1の濃度になるように溶解させたものを用いた。

【0041】なお、用いた負極は、平均粒径10μmの炭素材料を、フッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液と混合してスラリーにした。この負極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ18μmの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、その後ローラプレス機により圧縮成形し切断して作製した。上記セルを平均昇温速度は5°C/分で、その後150°Cに保持して1時間後にセルを急冷してセパレータの破膜状態を目視で観察した。

【0042】実施例1

ノルボルネンの開環重合体の粉末(日本ゼオン(株)製、商品名: ノーソレックスNB、重量平均分子量200万以上、以下同じ)20重量%、重量平均分子量30万のポリエチレン20重量%、重量平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン60重量%とからなる重合体組成物20重量部と流動パラフィン(凝固点-15°C、40°Cにおける動粘度59cst、以下同じ)80重量部とをスラリー状に均一に混合し、これを160°Cの温度で小型ニーダーを用い約60分間溶解混練りした。その後これらの混練物を0°Cに冷却された金属板に挟み込みシート状に急冷した。これらの急冷シート状樹脂を、115°Cの温度でシート厚が0.4~0.6mmになるまでヒートプレスし、115°Cの温度で同時に縦横3.5×3.5倍に二軸延伸し、ヘプタンを使用して脱溶媒処理を行った。その後、得られた微多孔フィルムを空気中で85°C、6時間熱処理し、ついで110°Cで2時間熱処理して、本発明の微多孔フィルムを得た。

【0043】実施例2

ノルボルネンの開環重合体の粉末12重量%、オレフィン系熱可塑性エラストマー(住友化学工業(株)製、商品名: TPE821、軟化温度102°C)15重量%、

重量平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン73重量%とからなる重合体組成物20重量部と流動パラフィン80重量部とをスラリー状に均一に混合し、これを160℃の温度で小型ニーダーを用い約60分間溶解混練りした。その後これらの混練物を0℃に冷却された金属板に挟み込みシート状に急冷した。これらの急冷シート状樹脂を、115℃の温度でシート厚が0.4~0.6mmになるまでヒートプレスし、115℃の温度で同時に縦横3.5×3.5倍に二軸延伸し、ヘプタンを使用して脱溶媒処理を行った。その後、得られた微多孔フィルムを空気中で95℃、6時間熱処理し、ついで115℃で2時間熱処理して、本発明の微多孔フィルムを得た。

【0044】実施例3

ノルボルネンの開環重合体の粉末12重量%、重量平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン88重量%とからなる重合体組成物20重量部と流動パラフィン80重量部とをスラリー状に均一に混合し、これを160℃の温度で小型ニーダーを用い約60分間溶解混練りした。その後これらの混練物を0℃に冷却された金属板に挟み込みシート状に急冷した。これらの急冷シート状樹脂を、115℃の温度でシート厚が0.4~0.6mmになるまでヒートプレスし、115℃の温度で同時に縦横3.5×3.5倍に二軸延伸し、ヘプタンを使用して脱溶媒処理を行った。その後、得られた微多孔フィルムを空気中で95℃、3時間熱処理し、ついで120℃で2時間熱処理して、本発明の微多孔フィルムを得た。

【0045】実施例4

実施例3で得られた未加熱の微多孔フィルムを120℃で5分間熱処理後、高圧水銀灯を用いて1J/cm²の条件で紫外線照射し、本発明の微多孔フィルムを得た。

【0046】比較例1

重量平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン75重量%と低分子量ポリエチレン（三井化学（株）製、商品名：ハイワックス200P、分子量2000）25重量%とからなる重合体組成物20重量部と流動パラフィン80重量部を用いた以外は実施例1と同様に成膜し、得られた微多孔フィルムを空気中で115℃で2時間熱処理して、微多孔フィルムを得た。

【0047】比較例2

重量平均分子量30万のポリエチレン67重量%と重量平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン33重量%とからなる重合体組成物15重量部と流動パラフィン85重量部を用いた以外は実施例1と同様に成膜し、得られた微多孔フィルムを空気中で115℃で2時間熱処理して、本発明による微多孔フィルムを得た。

【0048】比較例3

実施例1で得られた未加熱の微多孔フィルムを空気中で85℃、20分間熱処理し、ついで110℃で20分間熱処理して、微多孔フィルムを得た。

【0049】実施例1~4及び比較例1~3で得られた微多孔フィルムの物性を表1に示す。

【0050】

【表1】

	膜厚 (μm)	通気度 (秒/100cc)	SD温度 (℃)	ゲル分率 (%)	弾性率 (Pa)	熱破膜状態
実施例1	24	330	129	58	6.7×10 ⁶	なし
実施例2	25	380	131	65	4.8×10 ⁶	なし
実施例3	25	320	142	79	2.5×10 ⁷	なし
実施例4	25	310	142	80	2.2×10 ⁷	なし
比較例1	24	340	127	0	3.3×10 ⁶	破穴あり
比較例2	25	410	129	0	3.1×10 ⁶	破穴あり
比較例3	24	310	129	14	1.1×10 ⁷	破穴あり

【0051】表1の結果から、実施例1~4で得られた微多孔フィルムは、高い通気度、SD温度を有し、比較例1~3に比べゲル分率が十分に高く、弾性率が1×10⁶Pa以上維持され、高熱下でも破膜が生じにくいものであることがわかる。

【0052】

【発明の効果】本発明の微多孔フィルムは、透過性能及

び機械的強度に優れると共に高温での耐破膜性を有するものであり、該微多孔フィルムを用いることで、内部の電解液の気化による圧力によっても容易に破膜しない安全性に優れた非水電解液電池用セパレータ及び該セパレータを用いた安全性に優れた非水電解液電池が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 山口 瞳子
大阪府茨木市下穂積1-1-2 日東電工
株式会社内
(72)発明者 江守 秀之
大阪府茨木市下穂積1-1-2 日東電工
株式会社内

(72)発明者 植谷 廣裕
大阪府茨木市下穂積1-1-2 日東電工
株式会社内
F ターム(参考) 4F074 AA56 CB34 CB43 CC04Z
CC06Z CC07Z CC29Y CC48
CC50 DA03 DA13 DA49
5H021 CC00 EE01 HH00 HH01 HH06
5H029 AJ11 AM03 AM05 AM07 DJ04
EJ12 HJ00 HJ14